

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000247

International filing date: 12 January 2005 (12.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-005768  
Filing date: 13 January 2004 (13.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月13日  
Date of Application:

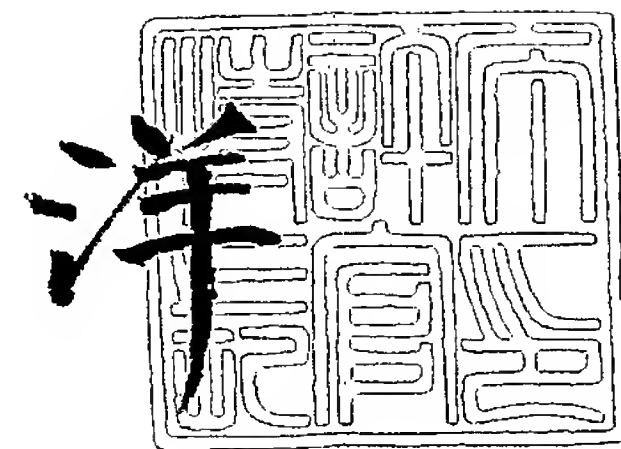
出願番号 特願2004-005768  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2004-005768]

出願人 松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

2005年 2月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2033750167  
【提出日】 平成16年 1月13日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 31/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 高橋 康仁  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 小野 之良  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 110000040  
    【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
    【代表者】 池内 寛幸  
    【電話番号】 06-6135-6051  
【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 平成15年度、新エネルギー・産業技術開発  
機構「太陽光発電技術研究開発（先進太陽電池技術研究開発）」  
委託研究、産業再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 139757  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0108331

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

基板と、  
前記基板上に形成された導電膜と、  
前記導電膜上に形成された化合物半導体層と、  
前記化合物半導体層上に形成された、開口を有する n 形窓層と、  
前記 n 形窓層上及び前記 n 形窓層の前記開口下における前記化合物半導体層上に形成された n 形透明導電膜とを含む太陽電池であって、  
前記化合物半導体層が、前記導電膜上に形成された、I b 族元素、III b 族元素及び VI b 族元素を含有する第 1 の p 形半導体結晶を有する p 形伝導性の第 1 の化合物半導体部と、前記第 1 の化合物半導体部の一部の表面上に形成された、前記第 1 の p 形半導体結晶と同一の組成である第 2 の p 形半導体結晶と前記第 2 の p 形半導体結晶にドーピングされた n 形不純物とを有する第 2 の化合物半導体部とを備え、  
前記 n 形窓層の前記開口が、前記第 2 の化合物半導体部上に形成されていることを特徴とする太陽電池。

## 【請求項 2】

前記第 2 の化合物半導体部が、n 形伝導性又は前記第 1 の化合物半導体部より抵抗率の大きい p 形伝導性を有する請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 3】

前記化合物半導体層が、前記導電膜と反対側の表面に凹面を有し、  
前記第 2 の化合物半導体部が、前記凹面の近傍に形成されている請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 4】

前記 n 形透明導電膜が、前記 n 形窓層及び前記第 2 の化合物半導体部の少なくとも一方を介してのみ前記第 1 の化合物半導体部と接続されている請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 5】

前記第 2 の化合物半導体部が、前記 n 形不純物として、II a 族元素及び II b 族元素からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を有する請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 6】

前記第 2 の化合物半導体部の前記 n 形不純物が、Zn、Mg 又は Ca である請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 7】

前記第 1 の化合物半導体部の前記第 1 の p 形半導体結晶及び前記第 2 の化合物半導体部の前記第 2 の p 形半導体結晶が、カルコパイライト型構造の  $\text{CuInSe}_2$  結晶、カルコパイライト型構造の  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$  結晶又はカルコパイライト型構造の  $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$  結晶である請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 8】

前記 n 形窓層が、ZnO 膜又は ZnMgO 膜である請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 9】

前記 n 形透明導電膜が、ITO 膜、 $\text{SnO}_2$  膜、 $\text{In}_2\text{O}_3$  膜、ZnO:Al 膜又は ZnO:B 膜である請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 10】

前記基板が、Na、K 及び Li からなる群より選択される少なくとも 1 種類のアルカリ金属元素を含有するガラス基板であり、

前記基板の熱膨張係数と前記第 1 の化合物半導体部の熱膨張係数との差が、 $1 \times 10^{-6}$  以上  $3 \times 10^{-6}$  以下の範囲内である請求項 1 に記載の太陽電池。

## 【請求項 11】

基板上に導電膜を形成する工程と、  
前記導電膜上に、I b 族元素、III b 族元素及び VI b 族元素を含有する p 形半導体結晶を成長させて化合物半導体層を形成する工程と、

前記化合物半導体層上に、開口を有する n 形窓層を形成する工程と、  
前記 n 形窓層上及び前記 n 形窓層の前記開口下における前記化合物半導体層上に n 形透明導電膜を形成する工程とを含む太陽電池の製造方法であって、

前記 n 形窓層を形成する工程と前記 n 形透明導電膜を形成する工程との間に、前記 n 形窓層の前記開口下における前記化合物半導体層の表面近傍の前記 p 形半導体結晶に n 形不純物をドーピングする工程を更に含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 12】

前記化合物半導体層に前記 n 形不純物をドーピングする工程では、蒸着法を適用して、前記 n 形窓層上及び前記 n 形窓層の前記開口により露出している前記化合物半導体層上に前記 n 形不純物を堆積させて不純物膜を形成し、かつ、加熱処理により前記不純物膜中の前記 n 形不純物を前記化合物半導体層の前記 p 形半導体結晶の一部に拡散させる請求項 11 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 13】

前記化合物半導体層に前記 n 形不純物をドーピングする工程では、めっき法を適用して、前記 n 形窓層の前記開口により露出している前記化合物半導体層上に前記 n 形不純物を堆積させて不純物膜を形成し、かつ、加熱処理により前記不純物膜中の前記 n 形不純物を前記化合物半導体層の前記 p 形半導体結晶の一部に拡散させる請求項 11 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 14】

前記化合物半導体層に前記 n 形不純物をドーピングする工程と前記 n 形透明導電膜を形成する工程との間に、前記不純物膜を除去する工程を更に含む請求項 12 又は 13 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 15】

前記化合物半導体層に前記 n 形不純物をドーピングする工程では、イオン注入法を適用して、前記 n 形窓層の前記開口を通して前記化合物半導体層の前記 p 形半導体結晶の一部に前記 n 形不純物を注入する請求項 11 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 16】

前記化合物半導体層に前記 n 形不純物をドーピングする工程では、前記 n 形不純物を注入した後、更に加熱処理を行う請求項 15 に記載の太陽電池の製造方法。



【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池とその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、太陽電池に関する。特に、本発明は、サブストレート形の太陽電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、サブストレート形の太陽電池は、Na等のアルカリ金属を含有するガラス基板と、ガラス基板上にスパッタ法等を適用して形成されたMO膜等の金属膜と、金属膜上に多元蒸着法等を適用して形成された、光吸収層としてのp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層等のp形伝導性を有するカルコパイライト型構造の化合物半導体層と、化合物半導体層上に溶液法を適用して形成されたCdSバッファ層（一般的に、窓層とも称される）と、ZnO:Al等のn形透明導電膜とを備えた構成であった（例えば、特許文献1参照）。

【0 0 0 3】

従来においては、高いエネルギー変換効率の太陽電池を作製するために、ゆっくりと時間をかけてp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>結晶を成長させる方法を適用して、光吸収層となるp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成していた。ゆっくりと結晶成長させると、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層中の結晶欠陥が低減するばかりでなく、多結晶にも関わらず表面の平坦性が向上するからである。更に、表面の平坦なp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層上にCdSバッファ層を形成すれば、カバレッジのよいCdSバッファ層を形成できるからである。

【特許文献1】 特開平10-74967号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

従来のようにゆっくりとp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を成長させる方法であれば、厚さが2 μmのp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成するだけでも1時間程度の時間を要するため、量産性が非常に悪かった。

【0 0 0 5】

一方、厚さが2 μmのp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を数分程度の高速で形成すれば、ダイオード指数であるn値が2を超え、エネルギー変換効率が10%を下回る太陽電池となった。これは、高速でp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成すると、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層の結晶性が劣化するからであり、また、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層の表面が平坦性のない凹凸面となるからである。更に、表面が凹凸面であるp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層上にn形バッファ層が形成されると、n形バッファ層のカバレッジが不十分となり、等価回路におけるシャント抵抗の低抵抗化を引き起こすからである。このシャント抵抗の低抵抗化は、高濃度のn形ITO膜がカバレッジの不十分なn形バッファ層上に形成されるために、n形ITO膜の一部がn形バッファ層を介さず直接にp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層と接触することに起因する。

【0 0 0 6】

そこで、本発明では、高速で形成されて凹凸表面を有する化合物半導体層と、化合物半導体層上に形成されたカバレッジの不十分なn形窓層（n形バッファ層）とを有する太陽電池におけるエネルギー変換効率等の太陽電池特性を、太陽電池の等価回路におけるシャント抵抗の高抵抗化によって、つまり太陽電池のリーク電流を低減させることによって向上させる。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

上記の課題を解決するために、本発明に係る太陽電池は、基板と、基板上に形成された導電膜と、導電膜上に形成された化合物半導体層と、化合物半導体層上に形成された、開

口を有する n 形窓層と、n 形窓層上及び n 形窓層の開口下における化合物半導体層上に形成された n 形透明導電膜とを含む太陽電池であって、化合物半導体層が、導電膜上に形成された、I b 族元素、III b 族元素及び VI b 族元素を含有する第 1 の p 形半導体結晶を有する p 形伝導性の第 1 の化合物半導体部と、第 1 の化合物半導体部の一部の表面上に形成された、第 1 の p 形半導体結晶と同一の組成である第 2 の p 形半導体結晶と第 2 の p 形半導体結晶にドーピングされた n 形不純物とを有する第 2 の化合物半導体部とを備え、n 形窓層の開口が、第 2 の化合物半導体部上に形成されていることを特徴とする。本明細書においては、各族の名称は、IUPAC の短周期型周期表に従って命名する。なお、「I b 族」、「III b 族」及び「VI b 族」は、IUPAC の推奨する長周期型周期表では、それぞれ、「11 族」、「13 族」及び「16 族」を意味する。また、n 形不純物とは、第 2 の p 形半導体結晶にドーピングされた場合にドナーとして機能する元素を意味する。

#### 【0008】

上記の課題を解決するために、本発明に係る太陽電池の製造方法は、基板上に導電膜を形成する工程と、導電膜上に、I b 族元素、III b 族元素及び VI b 族元素を含有する p 形半導体結晶を成長させて化合物半導体層を形成する工程と、化合物半導体層上に、開口を有する n 形窓層を形成する工程と、n 形窓層上及び n 形窓層の開口下における化合物半導体層上に n 形透明導電膜を形成する工程とを含む太陽電池の製造方法であって、n 形窓層を形成する工程と n 形透明導電膜を形成する工程との間に、n 形窓層の開口下における化合物半導体層の表面近傍の p 形半導体結晶に n 形不純物をドーピングする工程を更に含むことを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明の太陽電池であれば、n 形窓層の開口下に第 2 の化合物半導体部を形成したことにより、等価回路におけるシャント抵抗を高抵抗化させることができる。これにより、太陽電池のエネルギー変換効率も向上させることができる。

#### 【0010】

本発明の太陽電池の製造方法を適用すれば、n 形窓層の開口下における p 形半導体結晶に n 形不純物をドーピングさせることができる。これにより、p 形半導体結晶における所望の部分に効率よく第 2 の化合物半導体部を形成することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

本発明の太陽電池は、上述のように、基板と、導電膜と、n 形伝導性の第 1 の化合物半導体部と、第 2 の化合物半導体部と、n 形窓層と、n 形透明導電膜とを備えている。なお、第 1 の化合物半導体部と第 2 の化合物半導体部とからなる化合物半導体層の n 形窓層側の表面は、通常、凹凸面である。n 形窓層には開口（以下、ピンホールとも称する）が形成されており、n 形窓層の開口下における化合物半導体層の表面近傍に第 2 の化合物半導体部が形成されている。

#### 【0012】

第 1 の化合物半導体部の第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の化合物半導体部の第 2 の p 形半導体結晶は、同一の工程により一括して形成される p 形半導体結晶である。この p 形半導体結晶の表面近傍の一部に n 形不純物をドーピングすることによって第 2 の化合物半導体部が形成される。また、この p 形半導体結晶において n 形不純物のドーピングされない部分が第 1 の化合物半導体部となる。

#### 【0013】

本発明の太陽電池では、第 2 の化合物半導体部が、n 形伝導性又は第 1 の化合物半導体部より抵抗率の大きい p 形伝導性を有する構成である。第 2 の p 形半導体結晶にドーピングされた n 形不純物はドナーとして機能するため、第 2 の p 形半導体結晶のドナー濃度が増加するからである。また、第 2 の p 形半導体結晶におけるアクセプタ濃度よりドナー濃度が大きくなれば、第 2 の化合物半導体部は n 形伝導性を有することとなるからである。

#### 【0014】



ここで、太陽電池の等価回路について、図1を参照しながら説明する。図1は、本発明の太陽電池の等価回路を表わす回路図である。なお、従来の太陽電池の等価回路も図1に示された回路図と同様な構成で表される。本発明の太陽電池の等価回路は、図1に示されたように、定電流源4（短絡電流 $J_{sc}$ ）と、定電流源4と並列に接続されたpn接合からなるダイオード3と、ダイオード3と並列に接続されたシャント抵抗1（抵抗値 $R_{sh}$ ）と、ダイオード3と直列に接続された直列抵抗2（抵抗値 $R_s$ ）とで表される。優れた特性の太陽電池を得るためには、シャント抵抗1の抵抗値 $R_{sh}$ が大きく、直列抵抗2の抵抗値 $R_s$ が小さいことが好ましい。シャント抵抗1の抵抗値 $R_{sh}$ の低下は、太陽電池におけるpn接合におけるリーク電流やpn接合近傍の結晶欠陥や不純物の析出等によるリーク電流によって生じる。また、直列抵抗2の抵抗値 $R_s$ の増加は、太陽電池を構成する各層における抵抗の増加、オーミック接触抵抗の増加、配線抵抗の増加等によって生じる。一般的には、シャント抵抗1は、 $2\text{ k}\Omega$ 以上が望ましいとされている。

#### 【0015】

本発明の太陽電池であれば、n形窓層のカバレッジが不十分であっても第1の化合物半導体部とn形透明導電膜とが直接接触する面積を低減させることができるために、シャント抵抗1を高抵抗化させることができる。したがって、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることができる。また、第2の化合物半導体部の大きさや第2の化合物半導体部におけるn形不純物の濃度を制御することにより、シャント抵抗1を $2\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることができる。なお、第2の化合物半導体部がn形伝導性を有する場合には、第2の化合物半導体部の抵抗率は、n形透明導電膜の抵抗率より大きい構成とすることにより、本発明の効果を確実なものとすることができる。

#### 【0016】

また、エネルギー変換効率を向上させる効果は、表面の凹凸が大きい化合物半導体層を備えた太陽電池であるほど高くなる。表面の凹凸が大きければ大きいほどn形窓層を一樣に形成することが困難となるために、n形窓層における開口の面積（化合物半導体層の上面上においてn形窓層で覆われていない領域の面積）が大きくなるからである。ただし、エネルギー変換率は、シャント抵抗1ばかりでなく第1のp形半導体結晶及び第2のp形半導体結晶の結晶性にも依存することに注意を要する。

#### 【0017】

本発明の太陽電池では、化合物半導体層が、導電膜と反対側の表面に凹面を有し、第2の化合物半導体部が、凹面の近傍に形成されている構成とすることができる。通常、カバレッジの不十分なn形窓層における開口は、凹凸表面を有する化合物半導体層の凹面上に形成される。したがって、凹面の近傍に第2の化合物半導体部を形成することにより効率よくシャント抵抗1を高抵抗化させることができる。ここで、凹面の近傍とは、化合物半導体層において、凹面からの深さが $500\text{ nm}$ 以下の領域を意味する。なお、第2の化合物半導体部は、凹面の近傍の一部に形成されていてもよいし、凹面の近傍を包含する更に広い領域に形成されていてもよいことに注意を要する。

#### 【0018】

本発明の太陽電池では、n形透明導電膜がn形窓層及び第2の化合物半導体部の少なくとも一方を介してのみ第1の化合物半導体部と接続されている構成とすることが好ましい。この構成であれば、第1の化合物半導体部とn形透明導電膜とが直接接触しないこととなり、極めて良好にシャント抵抗1を高抵抗化させることができるからである。

#### 【0019】

本発明の太陽電池では、第2の化合物半導体部が、n形不純物として、IIa族元素及びIIb族元素からなる群より選択される少なくとも1種類の元素を有する構成とすることができる。ここで、「IIa族」及び「IIb族」は、それぞれ、IUPACの推奨する長周期型周期表において、「2族」及び「12族」を意味する。第2の化合物半導体部としては、具体的には、第2のp形半導体結晶と共に、1種類のIIa族元素を有する構成、複数種類のIIa族元素を有する構成、1種類のIIb族元素を有する構成、複数種類のIIb族元素を有する構成、及び、少なくとも1種類のIIa族元素と少なくとも1種類のIIb族元素と



を有する構成が挙げられる。この構成であれば、II a 族元素やII b 族元素は、第 2 の p 形半導体結晶にドーピングされるとドナーとして機能する。また、II a 族元素やII b 族元素は、第 2 の p 形半導体結晶のアクセプタとして機能する空孔に取り込まれやすいために、アクセプタ濃度を低減すると共にドナー濃度を増加させることができる。したがって、第 2 の化合物半導体部における、アクセプタ濃度に対するドナー濃度を効率良く増加させることができる。本発明の太陽電池では、I b 族元素の空孔に取り込ませて良好にドナーとして機能させるためには、第 2 の化合物半導体部の n 形不純物が、Zn、Mg 又は Ca であることが好ましい。

#### 【0020】

第 1 の化合物半導体部における第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の化合物半導体部における第 2 の p 形半導体結晶としては、I b 族元素として Cu を含有し、III b 族元素として Ga 及び In からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を含有し、VI b 族元素として S 及び Se からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を含有するカルコパイライト型構造の化合物半導体結晶が好ましい。この構成であれば、エネルギー変換効率が高く、光照射による経年劣化が殆んどない太陽電池となるからである。具体的には、本発明の太陽電池では、例えば、第 1 の化合物半導体部の第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の化合物半導体部の第 2 の p 形半導体結晶が、カルコパイライト型構造の  $\text{CuInSe}_2$  結晶、カルコパイライト型構造の  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$  結晶又はカルコパイライト型構造の  $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$  結晶である構成が好ましい。なお、第 1 の化合物半導体部及び第 2 の化合物半導体部には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、所望により他の元素が含まれていてもよい。

#### 【0021】

本発明の太陽電池では、n 形窓層が ZnO 膜又は ZnMgO 膜である構成とすることもできる。なお、本発明の太陽電池における n 形窓層としては、従来のいかなる構成の n 形窓層を用いてもよい。

#### 【0022】

本発明の太陽電池では、n 形透明導電膜が、ITO 膜、 $\text{SnO}_2$  膜、 $\text{In}_2\text{O}_3$  膜、ZnO:A1 膜又は ZnO:B 膜である構成とすることもできる。なお、本発明の太陽電池における n 形透明導電膜としては、従来のいかなる構成の n 形透明導電膜を用いてもよい。

#### 【0023】

基板としては、I a 族元素（アルカリ金属元素）を含有する基板が好ましい。なお、「I a 族」は、IUPAC の推奨する長周期型周期表において「1 族」を意味する。基板に I a 族元素が含まれていれば、第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の p 形半導体結晶を形成する際に、基板の I a 族元素が導電膜を通して第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の p 形半導体結晶に拡散することによって、第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の p 形半導体結晶の結晶性が向上するからである。また、基板の熱膨張係数と第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の p 形半導体結晶の熱膨張係数との差が小さいことが好ましい。その差が小さければ、第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の p 形半導体結晶の結晶欠陥が減少するからである。したがって、本発明の太陽電池では、基板が、Na（ナトリウム）、K（カリウム）及び Li（リチウム）からなる群より選択される少なくとも 1 種類のアルカリ金属元素を含有するガラス基板であり、基板の熱膨張係数と第 1 の化合物半導体部の熱膨張係数との差が、 $1 \times 10^{-6}$  以上  $3 \times 10^{-6}$  以下の範囲内である構成とすることが好ましい。

#### 【0024】

導電膜としては、Mo（モリブデン）膜、Cr（クロム）膜、Au（金）膜、Pt（白金）等の金属膜が好ましい。なお、本発明の太陽電池における導電膜としては、従来のいかなる構成の導電膜を用いてもよい。

#### 【0025】

本発明の太陽電池の製造方法について説明する。本発明の太陽電池の製造方法は、上述のように、導電膜を形成する工程と、p 形半導体結晶を成長させて化合物半導体層を形成する工程と、開口を有する n 形窓層を形成する工程と、n 形窓層の開口下における化合物

半導体層の表面近傍の p 形半導体結晶に n 形不純物をドーピングする工程と、n 形透明導電膜を形成する工程とを含む。開口を有する n 形窓層を形成した後に、n 形不純物を化合物半導体層にドーピングする工程を行うことにより、n 形窓層の開口下における p 形半導体結晶の表面近傍に第 2 の化合物半導体部を選択的に形成することができる。なお、p 形半導体結晶における n 形不純物のドーピングされていない部分が第 1 の化合物半導体部となる。

#### 【0026】

化合物半導体層の p 形半導体結晶の成長においては、 $0.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上  $2 \mu\text{m}/\text{分}$ 以下の範囲内の製膜速度で成長させることが好ましい。製膜速度が  $0.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満であれば、p 形半導体結晶の表面の凹凸が小さくなり n 形窓層のカバレッジが良好となるため、本発明の効果が得られ難くなるからである。なお、製膜速度が  $0.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満の場合であっても、偶発的に発生する n 形窓層の被覆欠陥を補償できるため歩留まりを向上させることができることに注意を要する。一方、製膜速度が  $2 \mu\text{m}/\text{分}$ を超えて大きければ、p 形半導体結晶の結晶性が劣化するため太陽電池の光吸収層として用いることが困難となるからである。更に好ましくは、製膜速度が、 $0.5 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上  $1.5 \mu\text{m}/\text{分}$ 以下の範囲内の速度である場合である。この範囲内の製膜速度で p 形半導体結晶を形成した場合、従来の如く  $0.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満の製膜速度で p 形半導体結晶を成長させた場合に比べて、エネルギー変換効率を大幅に低減することなく量産性を格段に向上させることができる。

#### 【0027】

本発明の太陽電池の製造方法において、化合物半導体層に n 形不純物をドーピングする工程では、蒸着法を適用して、n 形窓層上及び n 形窓層の開口により露出している化合物半導体層上に n 形不純物を堆積させて不純物膜を形成し、かつ、加熱処理により不純物膜中の n 形不純物を化合物半導体層の p 形半導体結晶の一部に拡散させる方法を適用できる（以下において、第 1 の製造方法とも称する）。第 1 の製造方法によれば、化合物半導体層の内部に確実に第 2 の化合物半導体部を形成することができる。また、不純物膜の膜厚や、加熱処理における処理温度及び処理時間を制御することにより、所望の大きさであり、所望の濃度で n 形不純物を含有する第 2 の化合物半導体部を簡便に形成することができる。

#### 【0028】

第 1 の製造方法においては、n 形不純物を堆積させる際に、基板に対する不純物の堆積方向を変化させながら n 形不純物を堆積させてもよい。例えば、基板を n 形不純物の堆積方向に対して所定の角度傾けた状態で回転させたり、基板表面の垂線が n 形不純物の堆積方向中心軸とした円錐面を描くように基板を動かしたり、更に、それらの運動と共に、基板表面の垂線方向と n 形不純物の堆積方向とのなす角を変化させたりする。この方法を適用すれば、化合物半導体層における n 形窓層の開口により露出している露出表面が湾状に入り組んだ凹面であっても、その露出表面の広い範囲に良好に n 形不純物を堆積させることができる。

#### 【0029】

本発明の太陽電池の製造方法において、化合物半導体層に n 形不純物をドーピングする工程では、めっき法を適用して、n 形窓層の開口により露出している化合物半導体層上に n 形不純物を堆積させて不純物膜を形成し、かつ、加熱処理により不純物膜中の n 形不純物を化合物半導体層の p 形半導体結晶の一部に拡散させる方法を適用できる（以下において、第 2 の製造方法とも称する）。第 2 の製造方法によれば、化合物半導体層の内部に確実に第 2 の化合物半導体部を形成することができる。また、n 形窓層の開口により露出した化合物半導体層上に不純物膜を選択的に形成することができるために、第 2 の化合物半導体部を効果的な部分に効率良く形成することができる。更に、化合物半導体層における n 形窓層の開口により露出している露出表面が湾状に入り組んだ凹面であっても、湾状に入り組んだ凹面に確実に不純物を堆積させることができる。また、不純物膜の膜厚や、加熱処理における処理温度及び処理時間を制御することにより、所望の大きさであり、所望の濃度で n 形不純物を含有する第 2 の化合物半導体部を簡便に形成することができる。

#### 【0030】



本発明の第1の製造方法及び第2の製造方法において、化合物半導体層にn形不純物をドーピングする工程とn形透明導電膜を形成する工程との間に、不純物膜を除去する工程を更に含む方法が好ましい。不純物膜が残存していると、図1に示された太陽電池の等価回路における直列抵抗 $2(R_s)$ が大きくなりエネルギー変換効率や曲線因子等の太陽電池特性を低下させるからである。

#### 【0031】

本発明の太陽電池の製造方法において、化合物半導体層にn形不純物をドーピングする工程では、イオン注入法を適用して、n形窓層の開口を通して化合物半導体層のp形半導体結晶の一部にn形不純物を注入する方法を適用できる（以下において、第3の製造方法とも称する）。第3の製造方法によれば、化合物半導体層の内部に確実に第2の化合物半導体部を形成することができる。また、ドーズ量を調整することによって、所望のn形不純物の濃度である第2の化合物半導体部を簡便に形成することができる。

#### 【0032】

第3の製造方法においては、イオン注入の際に、基板に対するn形不純物イオンの注入方向を変化させながらn形不純物を注入してもよい。例えば、基板をn形不純物イオンの注入方向に対して所定の角度傾けた状態で回転させたり、基板表面の垂線がn形不純物イオンの注入方向を中心軸とする円錐面を描くように基板を動かしたり、更に、それらの運動と共に、基板表面の垂線方向とn形不純物イオンの注入方向とのなす角を変化させたりする。この方法を適用すれば、化合物半導体層におけるn形窓層の開口により露出している露出表面が湾状に入り組んだ凹面であっても、その露出表面の広い範囲に良好にn形不純物を注入することができる。

#### 【0033】

本発明の第3の製造方法において、化合物半導体層にn形不純物をドーピングする工程では、n形不純物を注入した後に、更に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理を行えば、n形不純物をイオン注入する際に発生するダメージを回復することができると共に、イオン注入されたn形不純物を化合物半導体層内で拡散させることができるからである。また、加熱処理における処理温度及び処理時間を制御することによって、所望の大きさであり、所望の濃度でn形不純物を含有する第2の化合物半導体部を簡便に形成することができる。

#### 【0034】

導電膜、n形窓層及びn形透明導電膜の形成には、それぞれ、従来のいかなる技術を用いてもよい。

#### 【0035】

（実施の形態1）

本実施の形態1では、上記の第1の製造方法を適用して製造された本発明の太陽電池について、図2及び図3(a)～図3(d)を参照しながら説明する。図2は、本実施の形態1の太陽電池の構造を表す模式的な断面図である。図3(a)～図3(d)は、本実施の形態1の太陽電池を製造する第1の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。なお、図3(a)は、基板上に導電膜、化合物半導体層及びn形窓層を積層する工程を表し、図3(b)が、真空蒸着法を適用して不純物膜を形成する工程を表し、図3(c)がn形不純物を拡散させる工程を表し、図3(d)が不純物膜を除去する工程を表す。

#### 【0036】

図2に示された太陽電池は、基板21と、基板21上に形成された導電膜22と、導電膜22上に形成された化合物半導体層23と、化合物半導体層23上に形成された、ピンホール29（開口）を有するn形伝導性のn形窓層24と、n形窓層24上及びn形窓層24のピンホール29により露出した化合物半導体層23上に形成されたn形透明導電膜25とを備えている。化合物半導体層23は、導電膜22上に形成されたp形伝導性の第1の化合物半導体部23aと、第1の化合物半導体部23a上であり、かつn形窓層24のピンホール29下に形成され、n形不純物のドーピングされた第2の化合物半導体部23b

とを有しており、n形透明導電膜25は、第2の化合物半導体部23b又はn形窓層24を介してのみ第1の化合物半導体層23aと接続されている。

#### 【0037】

図2に示された太陽電池において、基板21はNa等のIa族元素（アルカリ金属）を含有する基板であり、導電膜22はMo膜等の金属膜であり、化合物半導体層23の第1の化合物半導体部23aを構成するp形半導体結晶及び第2の化合物半導体部23bを構成するp形半導体結晶はCuInSe<sub>2</sub>、Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>、CuIn(S, Se)<sub>2</sub>等のp形伝導性を有するカルコパイライト型構造のIb-IIIb-VIb結晶であり、第2の化合物半導体部23bにドーパされた不純物はZn、Mg又はCaであり、n形窓層24はn形ZnO膜又はn形ZnMgO膜であり、n形透明導電膜25はITO膜、SnO<sub>2</sub>膜、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、ZnO:Al膜又はZnO:B膜である。また、基板21の熱膨張係数と第1の化合物半導体部23aにおける第1のp形半導体結晶の熱膨張係数との差は、 $1 \times 10^{-6}$ 以上 $3 \times 10^{-6}$ 以下の範囲内である。

#### 【0038】

図2に示された構造である本実施の形態1の太陽電池は以下のようにして製造される。まず、図3(a)に示されたように、スパッタ法等を適用して、基板21上に導電膜22を形成する。なお、導電膜22のシート抵抗は、 $0.5 \Omega/\square$ 以下とする。次に、図3(a)に示されたように、真空蒸着法を適用して、導電膜22上にp形半導体結晶を $0.5 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}/\text{分}$ 以下の範囲内の製膜速度で成長させる。これにより、化合物半導体層23が形成される。この範囲内の製膜速度で形成された化合物半導体層23のp形半導体結晶は、上面に凹凸表面を有することとなる。次に、図3(a)に示されたように、スパッタ法を適用して、化合物半導体層23の凹凸表面上にn形窓層24を形成する。なお、化合物半導体層23の上面が凹凸表面であるために、n形窓層24にはピンホール29（開口）が形成される。

#### 【0039】

次に、図3(b)に示されたように、真空蒸着法を適用して、n形窓層24の上方からn形不純物を堆積させて、n形窓層24上及びn形窓層24のピンホール29の内部に不純物膜36を形成する。

#### 【0040】

次に、基板21、導電膜22、化合物半導体層23、n形窓層24及び不純物膜36からなる積層体をアニール（加熱処理）する。これにより、図3(c)に示されたように、化合物半導体層23と直接接触する部分の不純物膜36（ピンホール29内部の不純物膜）からn形不純物が化合物半導体層23の内部に拡散し、化合物半導体層23の内部の一部に第2の化合物半導体部23bが形成される。化合物半導体層23において、第2の化合物半導体部23b以外の部分が第1の化合物半導体23aである。

#### 【0041】

次に、図3(d)に示されたように、エッチング法を適用して、化合物半導体層23上及びn形窓層24上に残存する不純物膜36を除去する。不純物膜36の除去には、乾式エッチング技術を用いてもよいが、実質的に不純物膜36のみを簡便にかつ確実に除去するためには、塩酸等のエッチング溶液に接触させる湿式エッチングを用いることが好ましい。不純物膜36を除去した後、基板21と、導電膜22と、第1の化合物半導体部23a及び第2の化合物半導体部23bを有する化合物半導体層23と、n形窓層24とからなる積層体を純水等の洗浄液で洗浄する。

#### 【0042】

次に、図2に示されたように、スパッタ法を適用して、n形窓層24のピンホール29により露出している化合物半導体層23の表面上及びn形窓層24上にn形透明導電膜25を形成する。これにより、図2に示された構造を有する本実施の形態1の太陽電池の製造が完了した。

#### 【0043】

図3(a)～図3(d)に示された工程を経て製造された本実施の形態1の太陽電池で



は、図3(b)～図3(d)に示された工程を経ずに製造され、第2の化合物半導体部23bにn形不純物を含まない比較例の太陽電池に比べて、等価回路におけるシャント抵抗1(図1参照)を確実に高抵抗化させることができる。更に、本実施の形態1の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗1を、本実施の形態1に対する比較例の太陽電池に比べて5倍以上とすることや、太陽電池として好適な値である2kΩ以上とすることもできる。

#### 【0044】

本実施の形態1の太陽電池では、エネルギー変換効率を17%以上とすることもでき、また、ダイオード指数であるn値を1.5以下とすることもできる。

#### 【0045】

(実施の形態2)

本実施の形態2では、上記の第2の製造方法を適用して製造された本実施の形態2の太陽電池について、図4(a)～図4(d)を参照しながら説明する。図4(a)～図4(d)は、本実施の形態2の太陽電池を製造する第2の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。なお、図4(a)が、メッキ法を適用して不純物膜を形成する工程を表し、図4(b)が、不純物膜の形成する工程の完了後を表し、図4(c)がn形不純物を拡散させる工程を表し、図4(d)が不純物膜を除去する工程を表す。図4(a)には、n形不純物イオンがZn<sup>+</sup>イオンである場合が例示されていることに注意を要する。

#### 【0046】

本実施の形態2の太陽電池は、第2の化合物半導体部を形成する方法以外は上記の実施の形態1における太陽電池の製造方法と同一の方法で製造される。また、本実施の形態2の太陽電池の構造は、図2に示された上記の実施の形態1の太陽電池と略同一である。したがって、本実施の形態2の太陽電池を製造する第2の製造方法のみについて説明する。なお、必要に応じて図2も参照することとする。

#### 【0047】

本実施の形態2の太陽電池は、以下のようにして製造する。まず、上記の実施の形態1と同一の方法により、図4(a)に示されたように、基板21上に、導電膜22、p形半導体結晶からなる化合物半導体層23及びピンホール29を有するn形窓層24をこの順序で積層して積層体を形成する。

#### 【0048】

次に、図4(a)に示されたように、溶液槽に貯留された電気メッキ液42中に積層体を浸漬した後、電気メッキ液42中に設けられたn形不純物を含有する電極41を陽極とし、かつ積層体の導電膜22を陰極として電圧を印加する。電圧の印加によって、イオン化したn形不純物(n形不純物イオン)が電極41から電気メッキ液42中に溶出し、溶出したn形不純物イオンがn形窓層24のピンホール29により露出した化合物半導体層23の表面で選択的に析出する。

#### 【0049】

ここで、n形不純物イオンの選択的な析出について説明する。n形窓層24の抵抗が大きいと共にn形窓層24と化合物半導体層23とが逆バイアスで電圧を印加されたpn接合を構成するために、n形伝導性を有するn形窓層24を介しては電流が全く流れず、n形不純物イオンはn形窓層24上には析出しない。一方、n形窓層24のピンホール29により露出している化合物半導体層23の表面を介しては電流が流れるために、その表面上ではn形不純物イオンが順次に析出する。したがって、n形不純物イオンをn形窓層24のピンホール29により露出した化合物半導体層23の表面で選択的に析出させることができる。これにより、図4(b)に示されたように、不純物膜46がn形窓層24のピンホール29により露出している化合物半導体層23上に選択的に形成される。

#### 【0050】

次に、図4(c)に示されたように、不純物膜46が形成された積層体をアニール(加熱処理)して、不純物膜46を構成するn形不純物を化合物半導体層23の内部に拡散させる。これにより、化合物半導体23の内部にn形不純物を含有する第2の化合物半導体

部 23b が形成される。なお、化合物半導体層 23 において n 形不純物が拡散しなかった部分が第 1 の化合物半導体部 23a となる。

#### 【0051】

次に、図 4 (d) に示されたように、上記の実施の形態 1 の場合と同一の方法で、化合物半導体層 23 上に残存している不純物膜 46 を除去し、不純物膜 46 の除去後に、基板 21 と、導電膜 22 と、第 1 の化合物半導体部 23a 及び第 2 の化合物半導体部 23b の形成された化合物半導体層 23 と窓層 24 とからなる積層体を洗浄する。

#### 【0052】

次に、図 2 に示されたように、スパッタ法を適用して、n 形窓層 24 のピンホール 29 により露出している化合物半導体層 23 の表面上及び n 形窓層 24 上に n 形透明導電膜 25 を形成する。これにより、本実施の形態 2 の太陽電池の製造が完了した。

#### 【0053】

図 4 (a) ~ 図 4 (d) に示された工程を経て製造された本実施の形態 2 の太陽電池では、図 4 (b) ~ 図 4 (d) に示された工程を経ずに製造され、第 2 の化合物半導体部 23b に n 形不純物が含まれていない比較例の太陽電池に比べて、等価回路におけるシャント抵抗 1 (図 1 参照) を確実に高抵抗化させることができる。更に、本実施の形態 2 の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗 1 を、本実施の形態 2 に対する比較例の太陽電池に比べて 5 倍以上とすることや、太陽電池として好適な値である  $2\text{ k}\Omega$  以上とすることもできる。

#### 【0054】

本実施の形態 2 の太陽電池では、エネルギー変換効率を 17% 以上とすることもでき、また、ダイオード指数である n 値を 1.5 以下とすることもできる。

#### 【0055】

(実施の形態 3)

本実施の形態 3 では、上記の第 3 の製造方法を適用して製造された本発明の太陽電池について、図 5 (a) ~ (c) を参照しながら説明する。図 5 (a) ~ (c) は、本発明の太陽電池を製造する第 3 の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。なお、図 5 (a) が、基板上に導電膜、化合物半導体層及び n 形窓層を積層する工程を表し、図 5 (b) が、イオン注入法を適用して n 形不純物を注入する工程を表し、図 5 (c) が、注入した n 形不純物を拡散させて第 2 の化合物半導体部を形成する工程を表す。

#### 【0056】

本実施の形態 3 における太陽電池は、第 2 の化合物半導体部を形成する方法以外は上記の実施の形態 1 及び上記の実施の形態 2 における太陽電池と同一の製造方法で製造される。また、本実施の形態 3 における太陽電池の構造は、図 2 に示された上記の実施の形態 1 の太陽電池と略同一である。したがって、本実施の形態 3 の太陽電池を製造する第 3 の製造方法のみについて説明する。なお、必要に応じて図 2 も参照することとする。

#### 【0057】

本実施の形態 3 の太陽電池は、以下のようにして製造する。まず、上記の実施の形態 1 と同一の方法により、図 5 (a) に示されたように、基板 21 上に、導電膜 22、p 形半導体結晶からなる化合物半導体層 23 及びピンホール 29 を有する n 形窓層 24 をこの順序で積層して積層体を形成する。

#### 【0058】

次に、図 5 (b) に示されたように、化合物半導体層 23 が形成された側から、積層体の化合物半導体層 23 にイオン化された n 形不純物 (n 形不純物イオン) をイオン注入する。これにより、n 形窓層 24 のピンホール 29 を通して化合物半導体層 23 に n 形不純物イオンが注入され、n 形窓層 24 のピンホール 29 下における化合物半導体層 23 の内部にイオン注入部 56b が形成される。なお、化合物半導体層 23 において不純物イオンの注入されない部分が非イオン注入部 56a となる。例えば、n 形不純物イオンが Zn イオンであれば、50 keV 程度のエネルギーに加速された Zn イオンをドーズ量が  $5 \times 10^{17}$  以上  $5 \times 10^{18} / \text{cm}^2$  となるまで打ち込むことによりイオン注入部 56b を形成す



る。この場合、Zn イオンはおよそ  $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.05\ \mu\text{m}$  の深さまで進入する。なお、加速エネルギーやドーズ量は、不純物イオンとして用いる元素の種類や、イオン注入される化合物半導体層 2 3 の種類等によって適宜調整すべきであることに注意を要する。

#### 【0 0 5 9】

次に、イオン注入部 5 6 b を形成した後に、図 5 (c) に示されたように、基板 2 1 と、導電膜 2 2 と、非イオン注入部 5 6 a 及びイオン注入部 5 6 b を有する化合物半導体層 2 3 と、n 形窓層 2 4 とを備えた積層体をアニール（加熱処理）して、イオン注入部 5 6 b の n 形不純物を非イオン注入部 2 3 a に拡散させる。これにより、化合物半導体 2 3 の内部に、イオン注入部 5 6 b が拡大してなり、n 形不純物を含有する第 2 の化合物半導体部 2 3 b が形成される。なお、化合物半導体層 2 3 においてアニール後に n 形不純物を含有しない部分が第 1 の化合物半導体部 2 3 a となる。また、このアニールにより、化合物半導体層 2 3 がイオン注入の際に受けたダメージを回復することができる。

#### 【0 0 6 0】

次に、図 2 に示されたように、スパッタ法を適用して、n 形窓層 2 4 のピンホール 2 9 により露出している化合物半導体層 2 3 の表面上及び n 形窓層 2 4 上に n 形伝導性の n 形透明導電膜 2 5 を形成する。これにより、本実施の形態 3 の太陽電池の製造が完了した。

#### 【0 0 6 1】

図 5 (a) ～図 5 (c) の工程を経て製造された本実施の形態 3 の太陽電池では、図 5 (b) 及び図 5 (c) を経ずに製造され、第 2 の化合物半導体部 2 3 b に n 形不純物を含まない比較例の太陽電池に比べて、等価回路におけるシャント抵抗 1 (図 1 参照) を確実に高抵抗化させることができる。更に、本実施の形態 3 の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗を、本実施の形態 3 に対する比較例の太陽電池に比べて 5 倍以上とすることや、太陽電池として好適な値である  $2\ \text{k}\Omega$  以上とすることもできる。

#### 【0 0 6 2】

本実施の形態 3 の太陽電池では、エネルギー変換効率を 17% 以上とすることもでき、また、ダイオード指数である n 値を 1.5 以下とすることもできる。

#### 【実施例 1】

#### 【0 0 6 3】

本実施例 1 においては、上記の実施の形態 1 に係る太陽電池の一例について説明する。なお、図 2 及び図 3 (a) ～ (d) を参照することとする。本実施例 1 の太陽電池は、図 2 に示された構造の太陽電池において、基板 2 1 がソーダライムガラス基板であり、導電膜 2 2 が Mo 膜であり、化合物半導体層 2 3 の第 1 の化合物半導体部 2 3 a を構成する第 1 の p 形半導体結晶及び第 2 の化合物半導体部 2 3 b を構成する第 2 の p 形半導体結晶の各々がカルコパイライト型構造の p 形 Cu (Ga, In) Se<sub>2</sub> 結晶であり、第 2 の化合物半導体部 2 3 b にドーパされる n 形不純物が Zn であり、n 形窓層 2 4 が n 形 ZnMgO 膜であり、n 形透明導電膜 2 5 が ITO 膜である構成である。

#### 【0 0 6 4】

本実施例 1 の太陽電池は以下のようにして製造された。まず、図 3 (a) に示されたように、導電膜 2 2 として、スパッタ法等を適用して、基板 2 1 としてのソーダライムガラス基板上に、膜厚が約  $400\ \text{nm}$  の Mo 膜を形成する。Mo 膜のシート抵抗は  $0.5\ \Omega/\square$  であった。次に、図 3 (a) に示されたように、化合物半導体層 2 3 として、真空蒸着法を適用して、Mo 膜上に、カルコパイライト型構造の p 形 Cu (Ga, In) Se<sub>2</sub> 結晶を約  $1\ \mu\text{m}/\text{分}$  の製膜速度で、膜厚の平均が約  $2\ \mu\text{m}$  となるまで成長させた。次に、図 3 (a) に示されたように、n 形窓層 2 4 として、スパッタ法を適用して、p 形 Cu (Ga, In) Se<sub>2</sub> 結晶上に、ピンホール 2 9 (開口) を有する n 形 ZnMgO 膜を約  $100\ \text{nm}$  の膜厚で形成した。

#### 【0 0 6 5】

次に、図 3 (b) に示されたように、真空蒸着法を適用して、n 形 ZnMgO 膜上及び n 形 ZnMgO 膜のピンホール 2 9 により露出している部分の p 形 Cu (Ga, In) Se<sub>2</sub> 結晶上に Zn を堆積させて、不純物膜 3 6 として膜厚が約  $20\ \text{nm}$  の Zn 膜を形成し

た。次に、図3(c)に示されたように、ソーダライムガラス基板、Mo膜、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶及びZn膜からなる積層体を170℃で20分間アニールした。これにより、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶と直接接触している部分のZn膜（ピンホール29の内部のZn膜）からZnがp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の内部に拡散し、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶とZnとを有する第2の化合物半導体部23bが形成された。なお、化合物半導体層23における第2の化合物半導体部23b以外の部分であって、Zn膜から拡散したZnを含まないp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶が第1の化合物半導体23aである。次に、エッチング溶液として準備した塩酸溶液に、第2の化合物半導体部23bの形成された積層体を3分間浸漬して、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶上及びn形ZnMgO膜上に残存するZn膜を除去した。次に、Zn膜の除去された積層体を塩酸溶液から引き上げた後、その表面を純水で洗浄した。

#### 【0066】

次に、図2に示されたように、スパッタ法を適用して、n形ZnMgO膜上及び第2の化合物半導体部23b上に、n形透明導電膜25としてのITO膜を形成した。これにより、本実施例1の太陽電池の製造が完了した。

#### 【0067】

本実施例1の太陽電池のシャント抵抗は、約3kΩであり、第2の化合物半導体部23bを形成するための工程（不純物膜）を行わないこと以外は本実施例1の太陽電池と同一の製造方法で製造され、第2の化合物半導体部23bにZnが含まれていない比較例1の太陽電池に比べて、約6倍であった。また、本実施例1の太陽電池のエネルギー変換効率、17.6%であった。また、本実施例1の太陽電池のn値（ダイオード指数）は、1.47であり、本実施例1の太陽電池における化合物半導体層23のp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶は多結晶であるにも関わらず、単結晶で構成した場合と同等であった。

#### 【実施例2】

#### 【0068】

本実施例2においては、上記の実施の形態2に係る太陽電池の一例について、図2及び図4(a)～(d)を参照しながら説明する。本実施例2の太陽電池は、図2に示された構造の太陽電池において、基板21がソーダライムガラス基板であり、導電膜22がMo膜であり、化合物半導体層23の第1の化合物半導体部23aを構成する第1のp形半導体結晶及び第2の化合物半導体部23bを構成する第2のp形半導体結晶の各々がカルコパイライト型構造のp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶であり、第2の化合物半導体部23bにドーパされたn形不純物がZnであり、n形窓層24がn形ZnMgO膜であり、n形透明導電膜25がITO膜である構成である。

#### 【0069】

本実施例2の太陽電池は以下のようにして製造された。まず、図4(a)に示されたように、スパッタ法等を適用して、ソーダライムガラス基板上にMo膜を約400nmの膜厚で形成する。Mo膜のシート抵抗は0.5Ω/□とした。次に、図4(a)に示されたように、真空蒸着法を適用して、Mo膜上に、化合物半導体層23としてカルコパイライト型構造のp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶を1μm/分の製膜速度で約2μmの膜厚まで成長させる。次に、図4(a)に示されたように、スパッタ法を適用して、化合物半導体層23上に、n形窓層24としてピンホール29（開口）を有するn形ZnMgO膜を約100nmの膜厚で形成する。

#### 【0070】

次に、図4(a)に示されたように、溶液槽に貯留された硫酸亜鉛を含有する電気メッキ液42中に、ソーダライムガラス基板、Mo膜、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶からなる化合物半導体層23、n形ZnMgO膜を備えた積層体を浸漬した。積層体を浸漬した後に、電気メッキ液42中に設けられているZn（n形不純物）からなるZn電極41を陽極とし、かつ積層体のMo膜を陰極として0.5～0.6Vの範囲の電圧を3分間印加した。電圧の印加によって、Zn電極41からZn<sup>+</sup>イオン（n形不純物イオン）が電気メッキ液42中に溶出し、溶出したZn<sup>+</sup>イオンがn形ZnMgO膜のピンホール2



9により露出したp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の表面で選択的に析出した。これにより、不純物膜46として、膜圧が約20nmのZn膜が形成された。

#### 【0071】

次に、Zn膜が形成された積層体を基板温度170℃で20分間アニールした。これにより、図4(c)に示されたように、Zn膜のZnがp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の内部に拡散し、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の内部には、Znを含有する第2の化合物半導体部23bが形成された。なお、化合物半導体層23においてZnが含まれていない部分が第1の化合物半導体部23aである。次に、湿式エッチング法を適用して、第1の化合物半導体部23a及び第2の化合物半導体部23bを有する化合物半導体層23を備えた積層体を塩酸溶液に浸漬して、n形ZnMgO膜上及び第2の化合物半導体部23b上に残存するZn膜を除去した。次に、Zn膜の除去された積層体を純水で洗浄した。

#### 【0072】

次に、図2に示されたように、スパッタ法を適用して、第2の化合物半導体部23b及びn形ZnMgO膜上に、n形透明導電膜25としてITO膜を形成する。これにより、本実施例2の太陽電池の製造が完了した。

#### 【0073】

本実施例2の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗1(図1参照)は、約2kΩであり、第2の化合物半導体部23bを形成するための工程を行わないこと以外は本実施例2の太陽電池と同一の製造方法で製造され、第2の化合物半導体部23bにZnが含まれていない比較例2の太陽電池に比べて、約5倍であった。また、本実施例2の太陽電池のエネルギー変換効率は、17%であった。また、本実施例2の太陽電池のn値(ダイオード指数)は、1.5であり、本実施例2の太陽電池における化合物半導体層23のp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶は多結晶であるにも関わらず、単結晶で構成した場合と同等であった。

#### 【実施例3】

#### 【0074】

本実施例3においては、上記の実施の形態3に係る太陽電池の一例について説明する。なお、図2及び図5(a)～(d)を参照することとする。本実施例3の太陽電池は、図2に示された太陽電池において、基板21がソーダライムガラス基板であり、導電膜22がMo膜であり、化合物半導体層23の第1の化合物半導体部23aを構成する第1のp形半導体結晶及び第2の化合物半導体部23bを構成する第2のp形半導体結晶の各々がカルコパイライト型構造のp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶であり、第2の化合物半導体部23bにドーパされるn形不純物がZnであり、n形窓層24がn形ZnMgO膜であり、n形透明導電膜25がITO膜である太陽電池である。

#### 【0075】

本実施例3の太陽電池は以下のようにして製造された。まず、図5(a)に示されたように、スパッタ法等を適用して、基板21としてのソーダライムガラス基板上に、導電膜22として膜厚が約400nmのMo膜を形成する。Mo膜のシート抵抗は0.5Ω/□であった。次に、図5(a)に示されたように、真空蒸着法を適用して、Mo膜上に、化合物半導体層23としてカルコパイライト型構造のp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶を1μm/分の製膜速度で、膜厚の平均が約2μmとなるまで成長させた。次に、図5(a)に示されたように、スパッタ法を適用して、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶上に、n形窓層24としてピンホール29(開口)を有するn形ZnMgO膜を約100nmの膜厚で形成した。

#### 【0076】

次に、図5(b)に示されたように、n形ZnMgO膜が形成された側から、n形ZnMgO膜のピンホール29を通してp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶にZn<sup>+</sup>イオン(n形不純物イオン)をドーズ量が $5 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ となるまでイオン注入した。これにより、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の内部にZnを含有するイオン注入

部 56b が形成された。なお、不純物イオンの注入されていない部分の p 形 Cu (Ga, In) Se<sub>2</sub> 結晶が非イオン注入部 56a である。

**【0077】**

次に、図 5 (c) に示されたように、非イオン注入部 56a 及びイオン注入部 56b を有する化合物半導体層 23 を備えた積層体を基板温度 170℃ で 20 分間アニール (加熱処理) して、注入された Zn を p 形 Cu (Ga, In) Se<sub>2</sub> 結晶の内部で拡散させた。Zn の拡散により拡大したイオン注入部 56b が第 2 の化合物半導体部 23b である。また、化合物半導体層 23 において Zn を含有しない部分が第 1 の化合物半導体部 23a である。このアニールにより、p 形 Cu (Ga, In) Se<sub>2</sub> 結晶がイオン注入の際に受けたダメージを回復することもできた。

**【0078】**

次に、図 2 に示されたように、スパッタ法を適用して、n 形 ZnMgO 膜上及び第 2 の化合物半導体部 23b の表面上に n 形透明導電膜 25 を形成する。これにより、本実施例 3 の太陽電池の製造が完了した。

**【0079】**

本実施例 3 の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗 1 (図 1 参照) は、約 2 kΩ であり、Zn をイオン注入する工程、アニールする工程を行わないこと以外は本実施例 3 の太陽電池と同一の製造方法で製造され、第 2 の化合物半導体部 23b に Zn が含まれていない比較例の太陽電池に比べて、約 5 倍であった。また、本実施例 1 の太陽電池のエネルギー変換効率は、17% であった。また、本実施例 1 の太陽電池の n 値 (ダイオード指数) は、1.5 であり、本実施例 1 の太陽電池における化合物半導体層 23 の p 形 Cu (Ga, In) Se<sub>2</sub> 結晶は多結晶であるにも関わらず、単結晶で構成した場合と同等であった。

**【産業上の利用可能性】****【0080】**

本発明は、太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗を高抵抗化させて、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させるために利用できる。また、本発明は、太陽電池の量産性を向上させるために利用できる。

**【図面の簡単な説明】****【0081】**

【図 1】 図 1 は、実施の形態 1 に係る太陽電池に対する等価回路を表す回路図である。

【図 2】 図 2 は、実施の形態 1 に係る太陽電池の構造を表す模式的な断面図である。

【図 3】 図 3 (a) ~ (d) は、実施の形態 1 に係る本発明の太陽電池の第 1 の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。

【図 4】 図 4 (a) ~ (d) は、実施の形態 2 に係る太陽電池の第 1 の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。

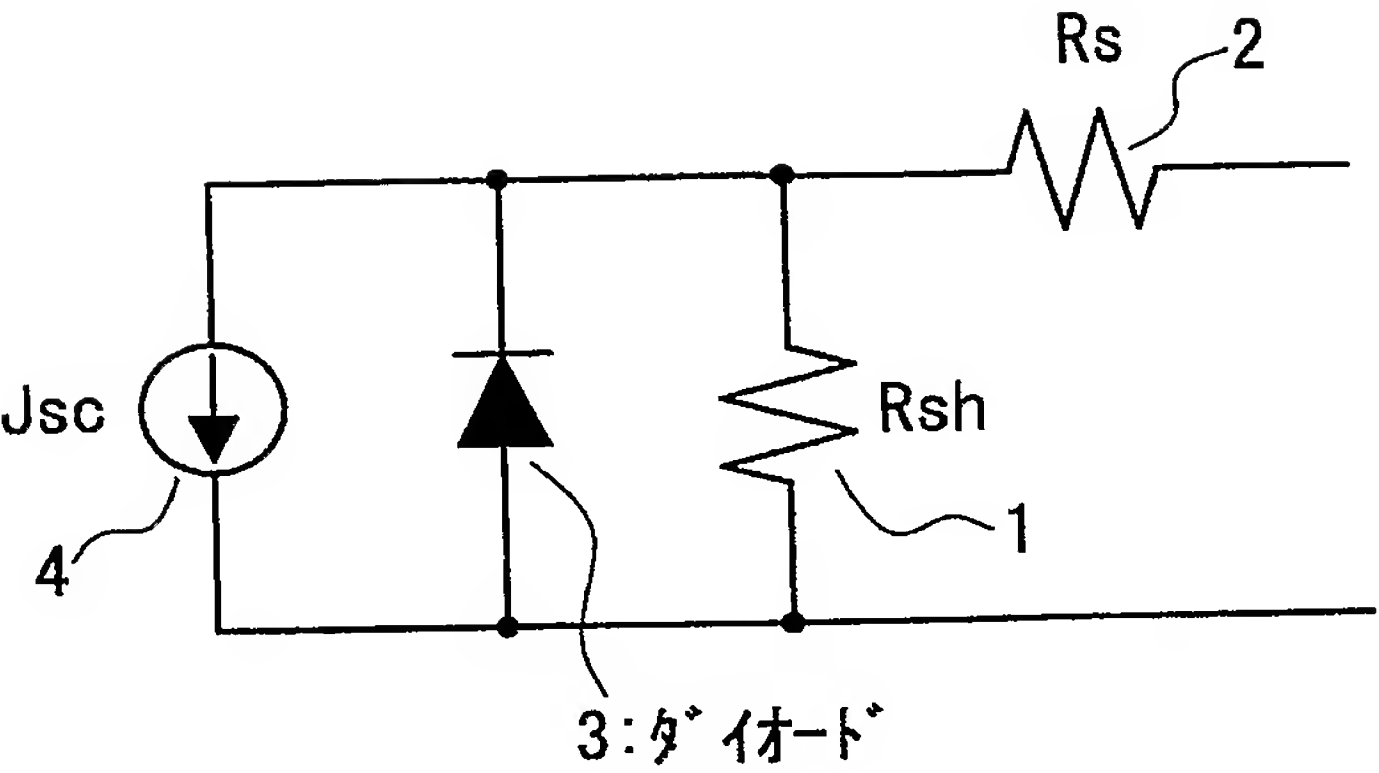
【図 5】 図 5 (a) ~ (c) は、実施の形態 3 に係る太陽電池の第 1 の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。

**【符号の説明】****【0082】**

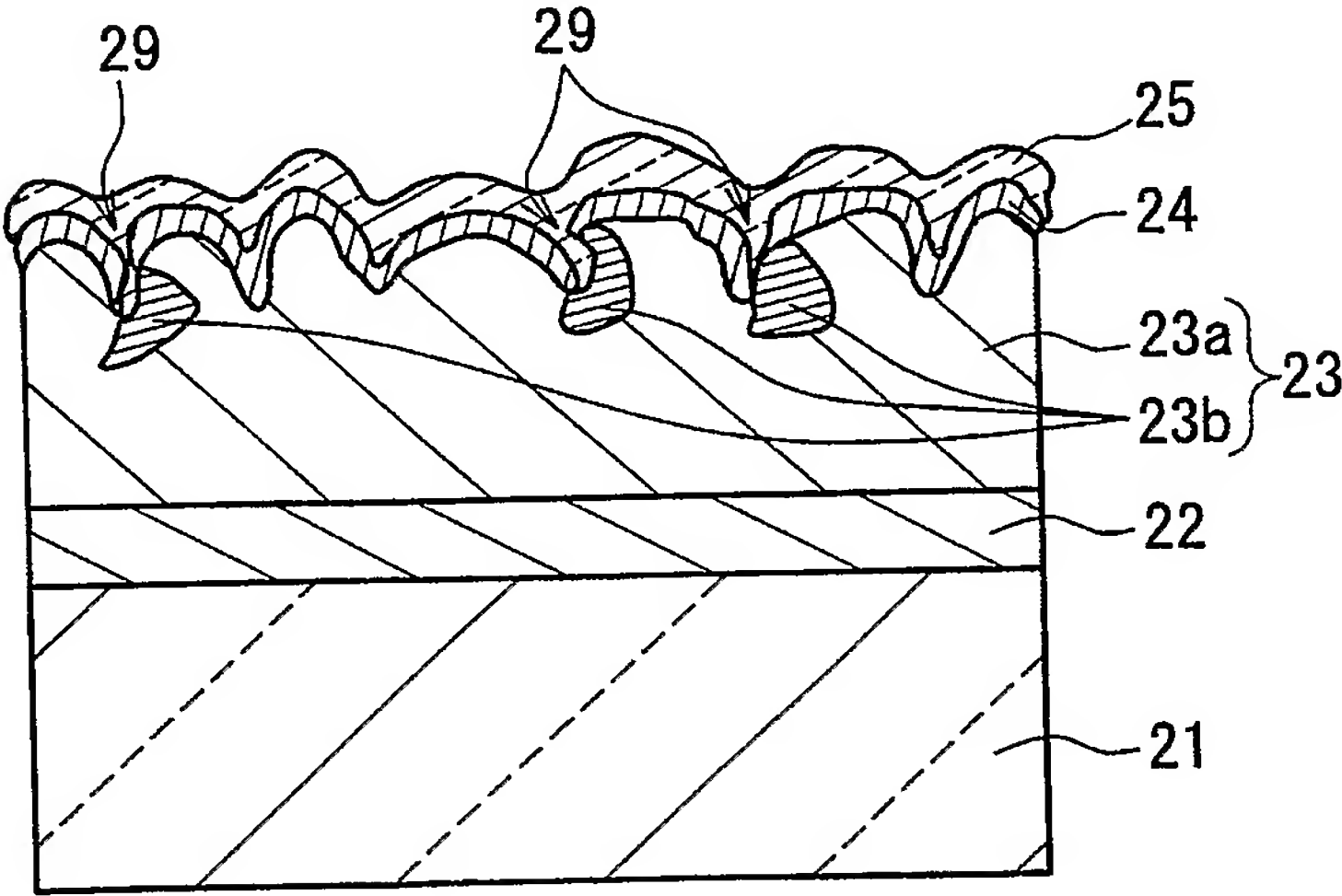
- 21 基板
- 22 導電膜
- 23 化合物半導体層
- 23a 第 1 の化合物半導体部
- 23b 第 2 の化合物半導体部
- 24 n 形窓層
- 25 n 形透明導電膜
- 29 ピンホール (開口)
- 36 不純物膜

4 6 不純物膜  
5 6 a 非イオン注入部  
5 6 b イオン注入部

【書類名】 図面  
【図 1】

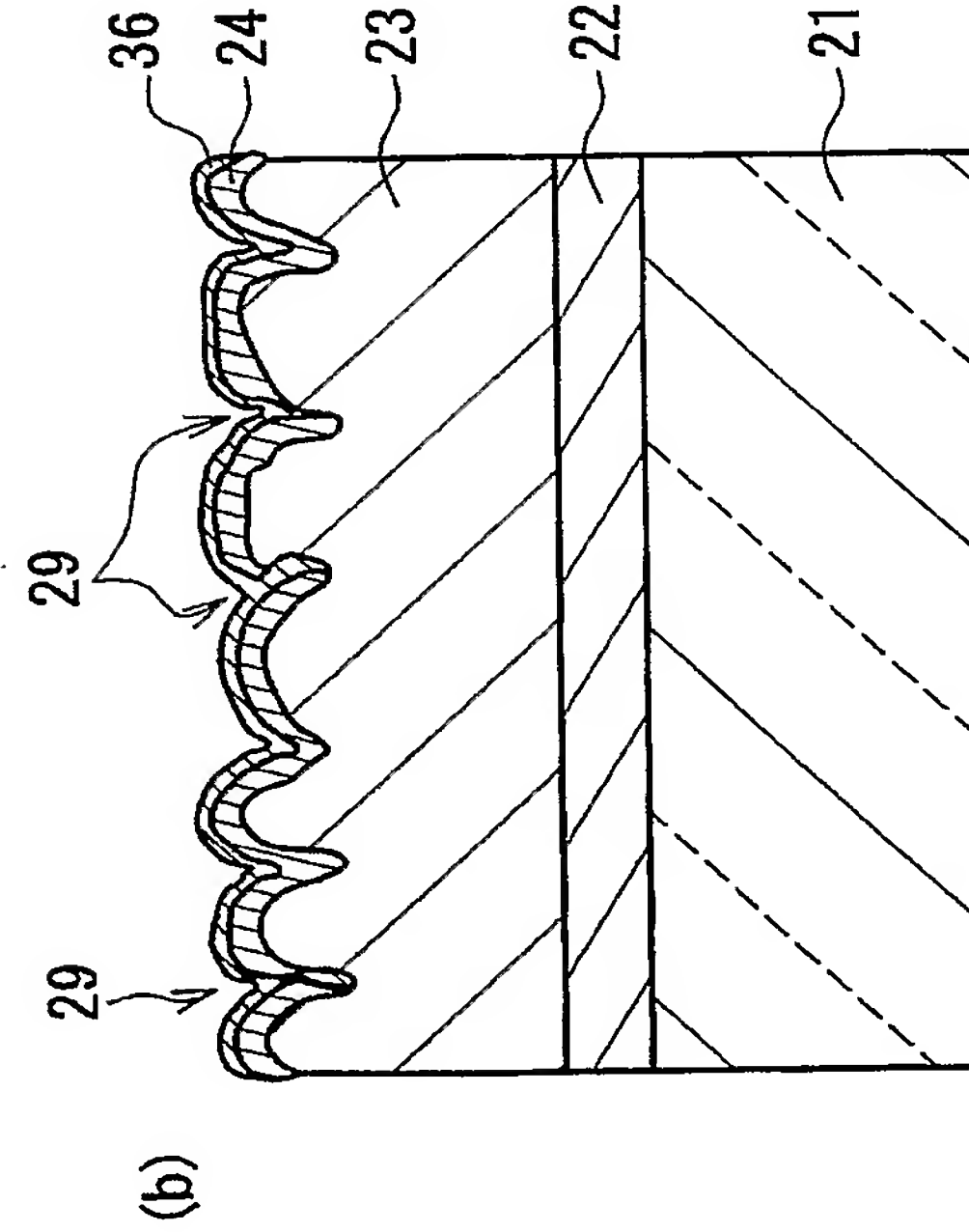
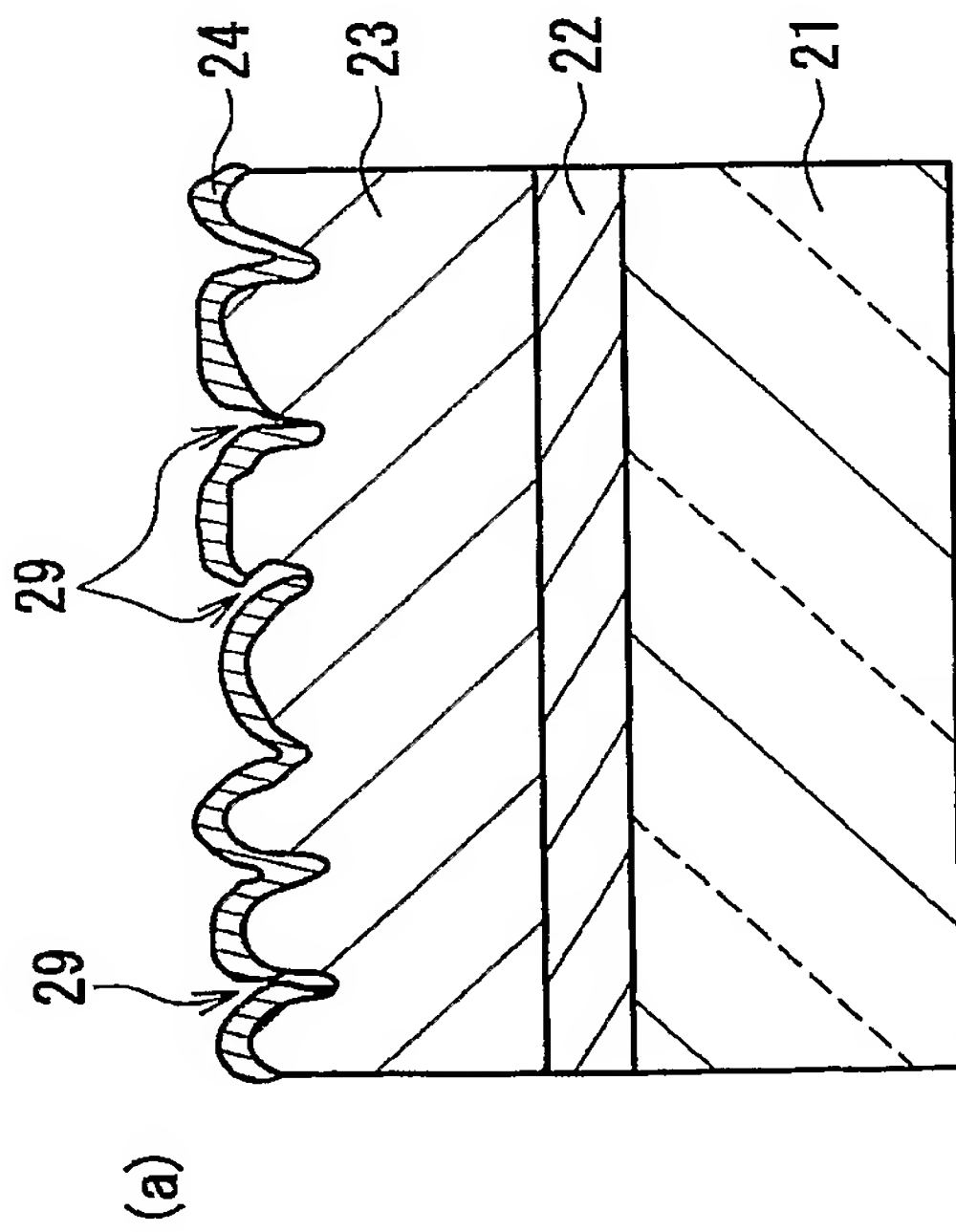
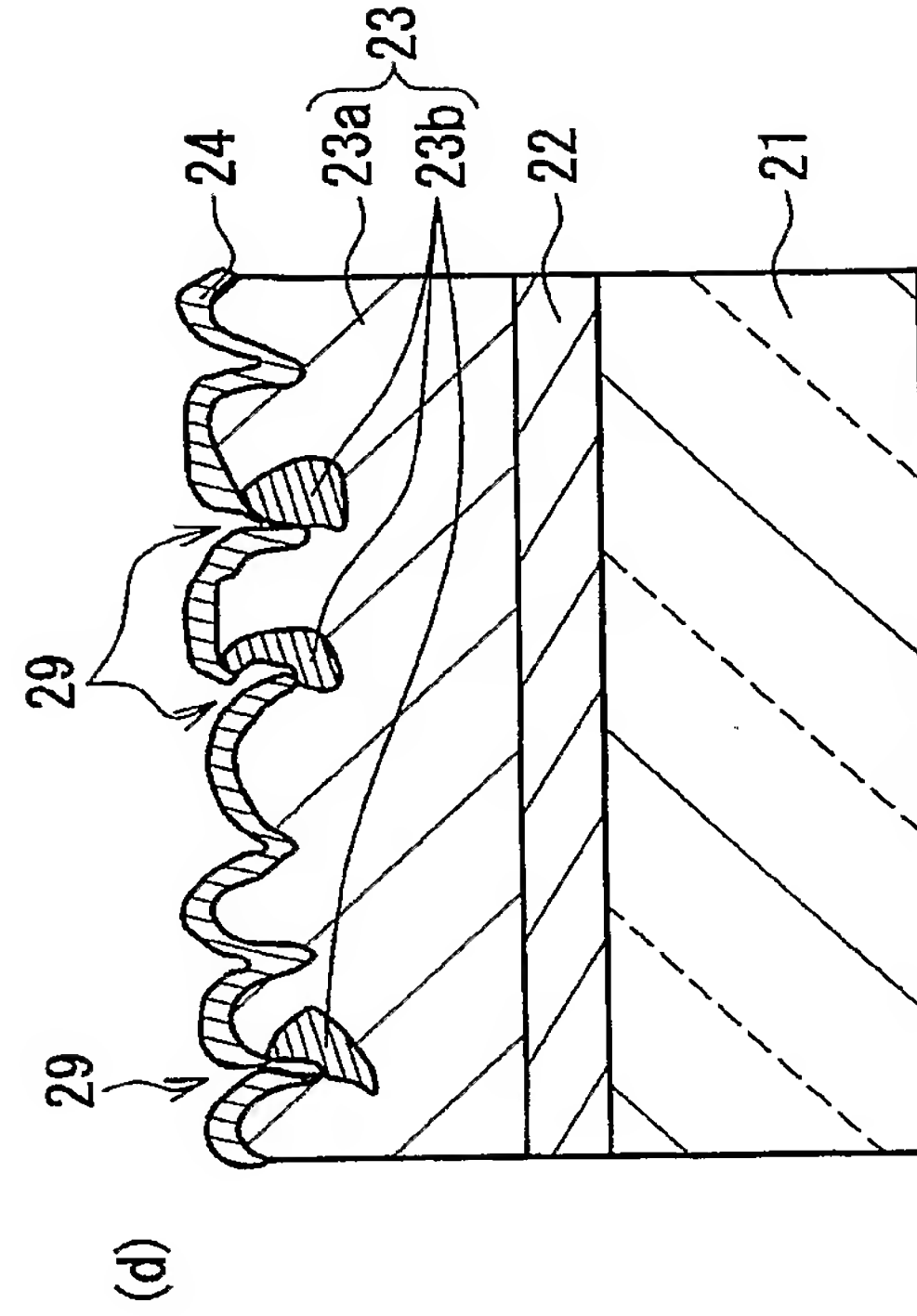
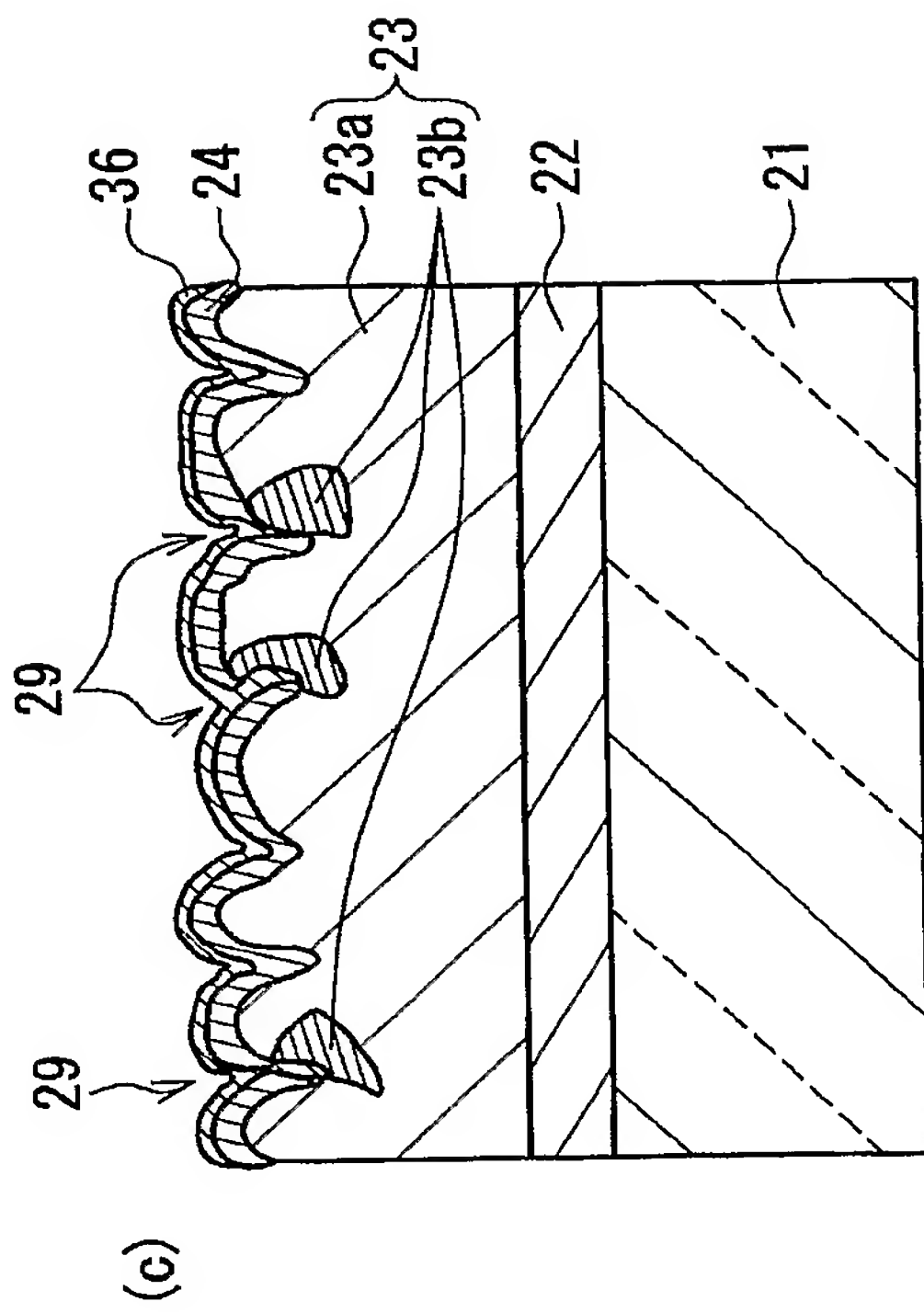


【図 2】

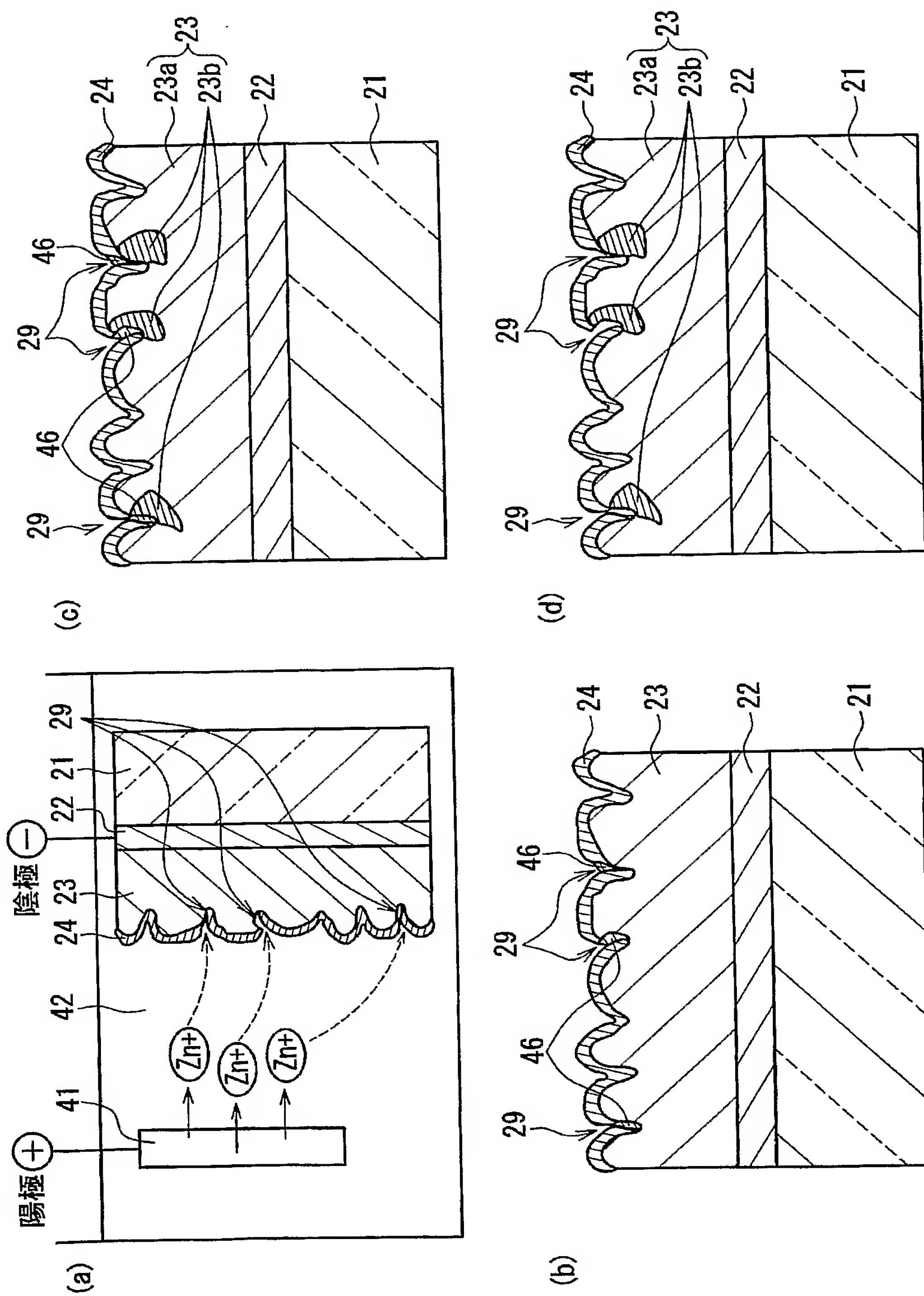




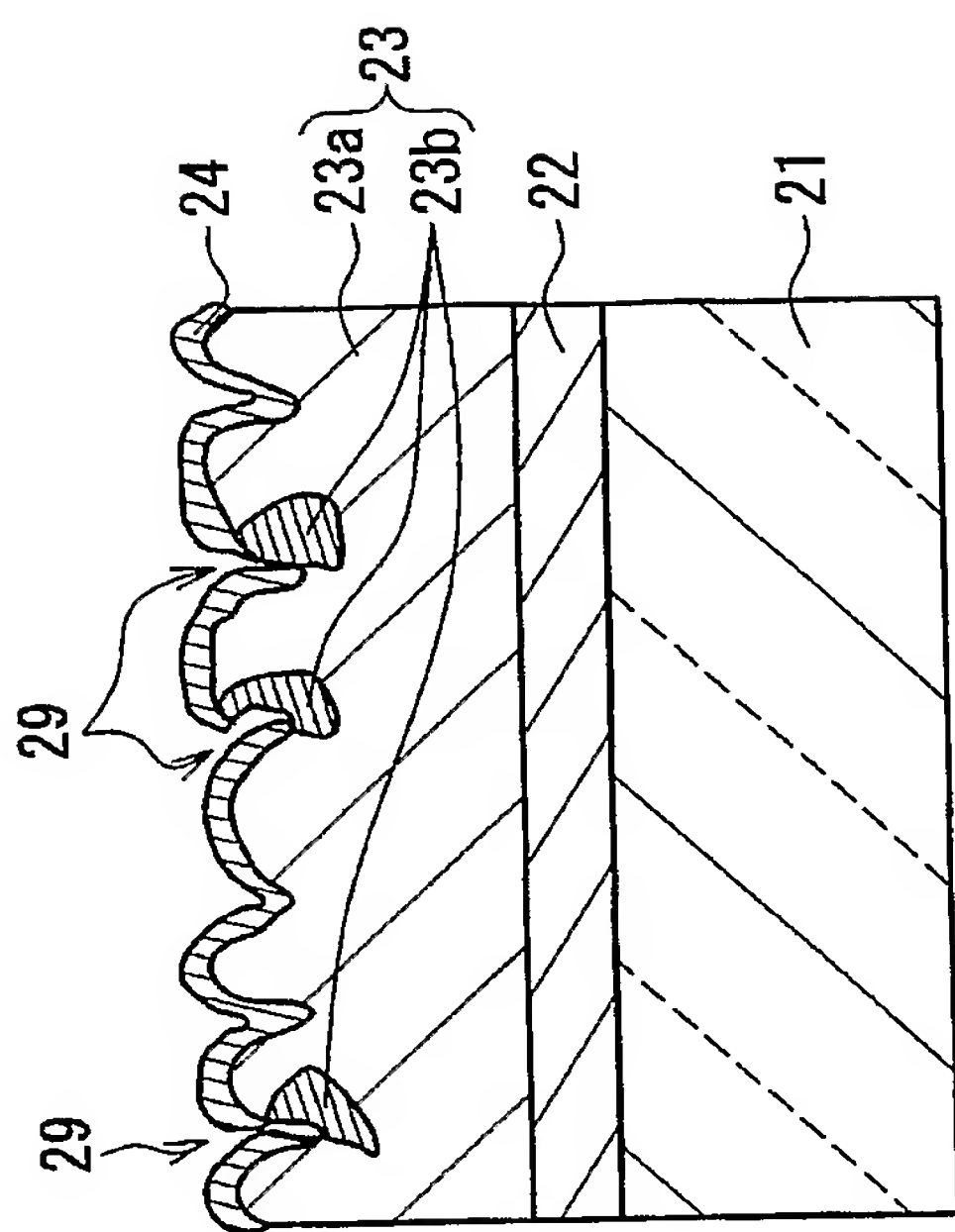
【図 3】



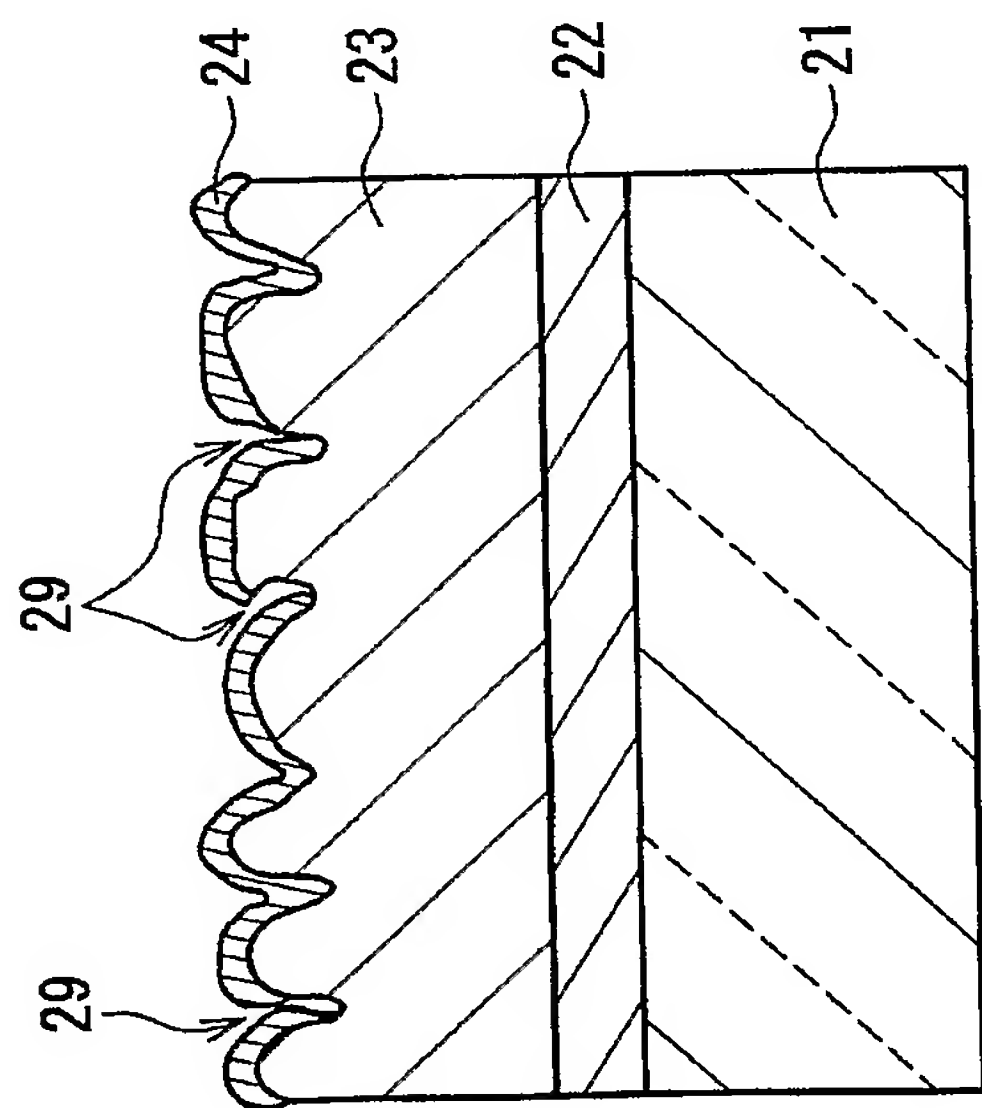
【図 4】



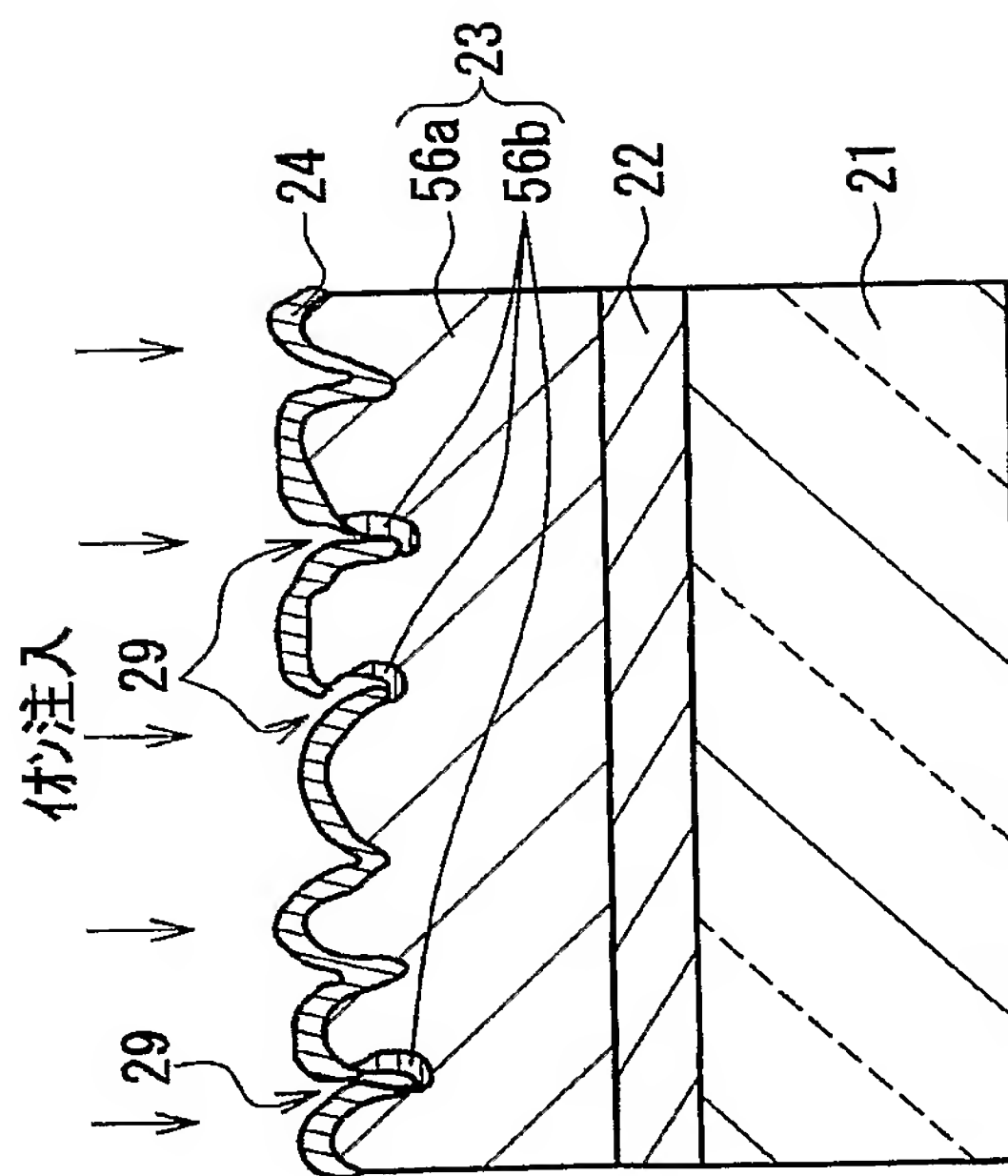
【図 5】



(c)



(a)



(b)

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 高速で形成された凹凸表面を有する光吸収層とカバレッジの不十分な n 形窓層とを備える太陽電池のエネルギー変換効率を、等価回路におけるシャント抵抗を高抵抗化することによって向上させる。

【解決手段】 太陽電池を、基板 2 1 と、基板 2 1 上に形成された導電膜 2 2 と、導電膜 2 2 上に形成された化合物半導体層 2 3 と、化合物半導体層 2 3 上に形成された、開口を有する n 形窓層 2 4 と、n 形窓層 2 4 上及び n 形窓層 2 4 の開口下における化合物半導体層 2 3 上に形成された n 形透明導電膜 2 5 とを含み、化合物半導体層 2 3 が、導電膜 2 2 上に形成された、I b 族元素、III b 族元素及び VI b 族元素を含有する第 1 の p 形半導体結晶を有する p 形伝導性の第 1 の化合物半導体部 2 3 a と、第 1 の化合物半導体部 2 3 a の一部の表面上に形成された、第 1 の p 形半導体結晶と同一の組成である第 2 の p 形半導体結晶と第 2 の p 形半導体結晶にドーピングされた n 形不純物とを有する第 2 の化合物半導体部 2 3 b とを備え、n 形窓層 2 4 の開口が、第 2 の化合物半導体部 2 3 b 上に形成されている構成とする。

【選択図】 図 2



特願 2 0 0 4 - 0 0 5 7 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社